

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-288640

(43)Date of publication of application : 18.12.1991

(51)Int.Cl.

B32B 27/30

(21)Application number : 02-089064

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 05.04.1990

(72)Inventor : NISHIKAWA NOBUAKI  
INOUE MASAO  
JOKO TAKASHI

## (54) LAMINATED FILM

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To enhance transparency, stress whitening resistance, water whitening resistance and interlaminar close adhesiveness by laminating a polyvinylidene fluoride layer and an acrylic multilayer structure polymer layer and constituting the acrylic multilayer structure polymer layer of the innermost polymer layer, a crosslinked elastic polymer layer and an intermediate polymer layer.

**CONSTITUTION:** A polyvinylidene fluoride layer and an acrylic multilayer structure polymer layer are laminated and the acrylic multilayer structure polymer has the innermost polymer layer based on alkyl acrylate and/or alkyl methacrylate having a lower alkyl group and containing a graft crosslinking agent, a crosslinked elastic polymer layer based on alkyl acrylate and the outermost polymer layer based on alkyl methacrylate and having glass transition temp. of 60° C or higher and the amount of alkyl acrylate in the intermediate polymer layer between the crosslinked elastic polymer layer and the outermost polymer layer is reduced from the crosslinked elastic polymer layer toward the outermost polymer layer and the gel content of the acrylic multilayer structure polymer is 50% or more and the residual metal content thereof is 500 ppm or less.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報(A)

平3-288640

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)12月18日

B 32 B 27/30

A

8115-4F

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 積層フィルム

⑯ 特 願 平2-89064

⑰ 出 願 平2(1990)4月5日

⑱ 発 明 者 西 川 宣 昭 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内  
 ⑱ 発 明 者 井 上 雅 勇 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内  
 ⑱ 発 明 者 上 甲 高 志 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内  
 ⑲ 出 願 人 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号  
 ⑳ 代 理 人 弁理士 若 林 忠

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

積層フィルム

## 2. 特許請求の範囲

1) フッ化ビニリデン系重合体層とアクリル系多層構造重合体層とが積層されてなる積層フィルムであって、該アクリル系多層構造重合体が、

80～100重量部の、炭素数1～8のアルキル基を有するアルキルアクリレートおよび／又は炭素数1～4のアルキル基を有するアルキルメタクリレート、0～20重量部の共重合可能な二重結合を有する単量体、0～10重量部の多官能性単量体、およびこれらの合計量100重量部に対し0.1～5重量部のグラフト交叉剤を重合させて成る最内層重合体層：

80～100重量部の炭素数1～8のアルキル基を有するアルキルアクリレート、0～20重量部の共重合可能な二重結合を有する単量体、0～10重量部の多官能性単量体、およびこれらの合計量100重量部に対し0.1～5重量部のグラフト交叉剤を重合させて成る最外層重合体層と最内層重合体層との間に、

ト交叉剤を重合させて成る架橋弾性重合体層：ならびに

51～100重量部の炭素数1～4のアルキル基を有するアルキルメタクリレートおよび0～49重量部の共重合可能な二重結合を有する単量体を重合させて成るガラス転移温度が少なくとも60℃なる最外層重合体層

を有し、架橋弾性重合体層と最外層重合体層との間に、

10～90重量部の炭素数1～8のアルキル基を有するアルキルアクリレート、90～100重量部の炭素数1～4のアルキル基を有するアルキルメタクリレート、0～20重量部の共重合可能な二重結合を有する単量体、0～10重量部の多官能性単量体、およびこれらの合計量100重量部に対し0.1～5重量部のグラフト交叉剤を重合させて成る中間重合体層を有し、

該中間重合体層中のアルキルアクリレートの量が架橋弾性重合体層側から最外層重合体層側に向って単調に減少するものであって、

かつ、該アクリル系多層構造重合体のゲル含有量が少なくとも50%で、残存金属含有量が500ppm以下であることを特徴とする積層フィルム。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 〔産業上の利用分野〕

本発明は、耐候性保護フィルム等に用いられる積層フィルムに関する。

#### 〔従来の技術〕

フッ化ビニリデン系重合体（以下PVD F系重合体と称す。）は①耐候性、②機械的性質、③耐摩耗性、④耐薬品性に優れ、特に①および④の特徴を生かして屋外で用いられる耐候性保護フィルム等に利用されることが多い。

またPVD F系重合体は、一般の樹脂との相溶性、密着性は悪いがアクリル系重合体とは極めて相溶性が良いので、アクリル系重合体と積層させて、他の樹脂と貼り合せることが知られている。例えば、PVD F系重合体フィルムにアクリル系重合体を接着層として適用する技術が、特開昭

57-59971号、同57-142359号、同57-187248号、同59-10653号、同59-125981号、同59-212223号の各公報等に開示されている。

#### 〔発明が解決しようとする課題〕

PVD F系重合体と、アクリル系重合体とを積層するに際し、アクリル系重合体は一般に硬く、脆いため、弾性を付与する必要がある。弾性を付与する方法としては、例えば弾性体をブレンドする方法、弾性体成分を単純に共重合させる方法、あるいは弾性体に樹脂成分をグラフト重合させて多段重合体とする方法等が行われてきた。

これらのうち、特にその耐候性を特徴としたフィルム、シート成形用素材としてはアクリルゴムを含有する多層重合体を使用されるようになってきた。しかしながらこのような多層重合体も耐ストレス白化性、耐水白化性等にける面があり、未だ十分満足できる特性が得られていない。これらの耐白化性はフィルムやシートとして単独に、もしくは他の基材への積層材として使用する場合に極めて重要な因子となり、折り曲げ時に白

3

化を生ずるとその商品価値の著しい低下を招くことになる。アクリルゴムを含有する多層重合体としては例えば特開昭52-33991号公報および特公昭49-46158号公報等に提案されているが、かかる重合体はただ単純に架橋弾性体に樹脂を多層重合しているだけのものであり耐白化性を解決するには至っていない。

本出願人は、これらの問題点を解決する方法としてティバー構造を有する多層構造重合体を提案し、先に出願した（特開昭51-129449号、同52-56150号）。かかる多層重合体は独特のティバー構造とグラフト効果により極めて優れた耐ストレス白化性と透明性を有する耐衝撃性重合体である。

さらに一般のアクリル系フィルムに共通する実用上の大きな問題点として、温水や沸水に浸すと容易に白化現象を起すという点がある。

本発明の目的は、かかる現状に鑑み、アクリル系フィルムの耐水白化性を改善し、耐候性、耐薬品性に優れるPVD F系重合体層を有する積層

4

フィルムであって、透明性、耐ストレス白化性、耐水白化性に優れ、また各層間の密着性に優れる積層フィルムを提供することを目的とする。

#### 〔課題を解決するための手段〕

本発明は、フッ化ビニリデン系重合体層（Ⅰ）とアクリル系多層構造重合体層（Ⅱ）とが積層されてなる積層フィルムであって、該アクリル系多層構造重合体が、

80～100重量部の、炭素数1～8のアルキル基を有するアルキルアクリレートおよび／又は炭素数1～4のアルキル基を有するアルキルメタクリレート（A<sub>1</sub>）、0～20重量部の共重合可能な二重結合を有する単量体（A<sub>2</sub>）、0～10重量部の多官能性単量体（A<sub>3</sub>）、およびこれらA<sub>1</sub>～A<sub>3</sub>の合計量100重量部に対し0.1～5重量部のグラフト交叉剤（A<sub>4</sub>）を重合させて成る最内層重合体（A）層；

80～100重量部の炭素数1～8のアルキル基を有するアルキルアクリレート（B<sub>1</sub>）、0～20重量部の共重合可能な二重結合を有する単量

5

6

体 (B<sub>2</sub>)、0～10重量部の多官能性単量体 (B<sub>3</sub>)、およびこれら B<sub>1</sub>～B<sub>3</sub> の合計量 100重量部に対し0.1～5重量部のグラフト交叉剤 (B<sub>4</sub>) を重合させて成る架橋弾性重合体 (B) 層；ならびに

51～100重量部の炭素数1～4のアルキル基を有するアルキルメタクリレート (C<sub>1</sub>) および 0～49重量部の共重合可能な二重結合を有する単量体 (C<sub>2</sub>) を重合させて成るガラス転移温度が少なくとも60℃なる最外層重合体 (C) 層を有し、架橋弾性重合体 (B) 層と最外層重合体 (C) 層との間に、

10～90重量部の炭素数1～8のアルキル基を有するアルキルアクリレート (D<sub>1</sub>)、90～100重量部の炭素数1～4のアルキル基を有するアルキルメタクリレート (D<sub>2</sub>)、0～20重量部の共重合可能な二重結合を有する単量体 (D<sub>3</sub>)、0～10重量部の多官能単量体 (D<sub>4</sub>)、およびこれら D<sub>1</sub>～D<sub>4</sub> の合計量 100重量部に対し0.1～5重量部のグラフト交叉剤 (D<sub>5</sub>) を重合

させて成る中間重合体 (D) 層を有し、

該中間重合体 D 層中のアルキルアクリレートの量が架橋弾性重合体 B 層側から最外層重合体 C 層側に向って単調に減少するものであって、

かつ、該アクリル系多層構造重合体のゲル含有量が少なくとも50%で、残存金属含有量が500ppm以下であることを特徴とする積層フィルムである。

すなわち、特定のアルキルアクリレートまたはアルキルメタクリレートを主成分とする最内層重合体 A の存在下でアルキルアクリレートを主成分とする架橋弾性重合体 B を重合し、最外層としてアルキルメタクリレートを主成分とするガラス転移温度が少なくとも60℃の最外層重合体 C を配置し、該重合体 B 層と該重合体 C 層との間にアルキルアクリレートの量が該重合体 B 層から該重合体 C 層に向って単調減少するような中間重合体 D 層を介在させた多層構造重合体であって、しかも最外層重合体 C 以外の各重合体層中に特定範囲量のグラフト交叉剤を用い最終重合体 (アクリル系

7

多層構造重合体) のゲル含有量と残存金属含有量が特定量に規定された多層重合体よりなる層 II と、P V D F 系重合体よりなる層 I とを積層することにより、上記の目的が達成される。

本発明においてフッ化ビニリデン系重合体とはフッ化ビニリデン重合体およびその共重合体、またはこれを主成分とした重合体組成物をいう。フッ化ビニリデンと共重合しうるものとしてはフッ化ビニル、テトラフルオロエチレンなどのフッ素化合物の他に、メチルアクリレート、エチルアクリレートなどのアクリル系又はメタクリル系モノマーを使用することができる。上記共重合体を製造するには乳化重合、懸濁重合など公知の共重合体の製造方法が特に制限なく適用できる。

一般にアクリルゴムはジエン系ゴムに比べると耐候性に優れる反面弾性回復が遅くストレスに対する変形が大で、かつゴム効率も小さい性質を示す。すなわち優れた耐候性を保持したまま耐溶剤性、耐水白化性等の諸性質をも具備させるためには従来の一層のみからなる弾性構造では限度があ

8

る。

本発明においてはこのような欠点を解決するために架橋弾性重合体 (B) の芯に最内層重合体 (A) を存在させたものである。すなわち最内層重合体 (A) の存在によってストレスを与えたときに架橋弾性重合体 (B) 層中に集中される応力を分散させて緩和させ、この結果マイクロボイドの発生率も大となって見かけ上応力白化を生じなくても優れた耐衝撃性を示すものと考えられる。

以下の説明において特に断わりのないかぎり、「部」および「%」は重量基準のものである。

最内層重合体 (A) を構成する炭素数1～8のアルキル基を有するアルキルアクリレート (A<sub>1</sub>) としては直鎖状、分岐状のいずれでもよく、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクチルアクリレートなどが単独又は混合で用いられるがガラス転移点 T<sub>g</sub> の低いものがより好ましい。また炭素数1～4のアルキル基を有するアルキルメタクリ

9

10

レート (A<sub>1</sub>)としては直鎖状、分岐状のいずれでも良く、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート等が単独または混合で用いられる。これらアルキル(メタ)アクリレート (A<sub>1</sub>)はトータルで80~100部の範囲で用いられる。またこれらアルキル(メタ)アクリレートはその後全多層 (A~D)に統一して用いる場合が最も好ましいが、A~Dのいずれにおいても最終目的によっては2種以上の単量体を混合したり、別種のアクリレートを用いても良い。

共重合可能な二重結合を有する単量体 (A<sub>2</sub>)には低級アルキルアクリレート、低級アルコキシアクリレート、シアノエチルアクリレート、アクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸等のアクリル性単量体が好ましく、0~20部の範囲で用いられる。その他、A成分中20重量%を超えない範囲でスチレン、アルキル置換スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等を更に加えることができる。

1 1

ルボン酸のアリル、メタリル又はクロチルエステルさらに好ましくはそのアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸及びフマル酸のアリルエステルが用いられ、特にアリルメタクリレートが優れた効果を奏する。その他トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等も有効である。これらは単独で又は2種以上混合して用いられる。このようなグラフト交叉剤は主としてそのエステルの共役不飽和結合がアリル基、メタリル基またはクロチル基よりはるかに速く反応し、化学的に結合する。この間アリル基、メタリル基又はクロチル基の実質状のかなりの部分は、次層重合体 (B)の重合中に有効に働き隣接2層間にグラフト結合を与える。

グラフト交叉剤 (A<sub>3</sub>)の使用量は極めて重要で上記成分 A<sub>1</sub>~A<sub>2</sub>の合計量100部に対して0.1~5部、好ましくは0.5~2部の範囲で用いられる。0.1部未満ではグラフト結合の有効量が少なく、又5部を超えると2段目に重合形成される架橋弾性重合体 (B)との反応量が大となり、

1 3

多官能性単量体 (A<sub>4</sub>)にはエチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブチレングリコールジメタクリレート及びプロピレングリコールジメタクリレートのようなアルキレングリコールジメタクリレートが好ましく、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン等のポリビニルベンゼン及びアルキレングリコールジアクリレート等も使用可能である。これらの単量体はそれが含まれる層自体を橋かけするのに有効に働き、他の層との間の結合には作用しない。多官能性単量体 (A<sub>4</sub>)は全く使用されなくてもグラフト交叉剤 (A<sub>3</sub>)が存在する限りかなり安定な多層構造重合体が得られるが、熱間強度等が厳しく要求されたりする場合などには添加するのが好ましく、0~10部の範囲で添加目的に応じて使用される。

グラフト交叉剤 (A<sub>3</sub>)は付加重合性を有する不飽和基を2~3個有し、その各不飽和基の重合反応性に大きな差のある化合物を指し、好ましくは共重合性の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸又はジカ

1 2

本発明の特徴の一つである二層弾性体構造からなる二層架橋ゴム弾性体の弾性低下を招く。

最内層重合体 (A)はグラフト活性の層であり、そのT<sub>g</sub>は最終重合体の要求される物性に応じて適宜設定されるものである。またその架橋密度は一般に架橋弾性重合体 (B)と同じか、むしろ高いほうが品質的に有利である。なお最内層重合体 (A)と架橋弾性重合体 (B)とは同一組成の場合もあり得るがその場合でも一時仕込とするのではなく、あくまでも二段重合による二層弾性体構造とすることが重要であり、触媒量、架橋密度等の設定は重合体 (A)の方が高いほうが有利である。

初期重合性を考慮すると最内層重合体 (A)の存在は安定した多層構造重合体とするために極めて重要であり、一般に触媒量は各重合体層中最も多く仕込むことが好ましい。

グラフト交叉剤の使用は二段目に形成される架橋弾性重合体 (B)との間に化学的に結合させた二層弾性体構造を有効に合成させるために必須の

1 4

ものである。このグラフト結合がないと二層弾性構造は熔融成形時に容易に相破壊を生じゴム効率が低下するばかりか、所期の目的の、優れた耐侯性、耐溶剤性、耐水白化性等を示さなくなる。

多層構造重合体(II)中の最内層重合体(A)の含有量は5~35%、さらには5~15%が好ましく、架橋弾性重合体(B)の含有量より低いことが好ましい。

架橋構造重合体(B)は多層構造重合体にゴム弾性を与える主要な成分であり、これを構成するB<sub>1</sub>~B<sub>4</sub>には前述した最内層重合体(A)で使われるA<sub>1</sub>~A<sub>4</sub>がそれぞれ用いられる。B<sub>1</sub>成分は80~100部、B<sub>2</sub>成分は0~20部、B<sub>3</sub>成分は0~10部、B<sub>4</sub>成分はB<sub>1</sub>~B<sub>3</sub>の合計量100部に対して0.1~5部の範囲でそれぞれ用いられる。

架橋弾性重合体(B)単独のT<sub>g</sub>は0℃以下、さらには-30℃以下が好ましい物性を与える。

多層構造重合体II中の架橋弾性重合体(B)の含有量は10~45%の範囲が好ましく、また最

内層重合体(A)の含有量より高いことが好ましい。

このように最内層重合体(A)と架橋弾性重合体(B)とがグラフト重合された二層弾性体構造からなる二層架橋ゴム弾性体を有することにより従来の単一系ゴムでは到達できなかった種々の諸性質を同時に満足させることが可能となる。なおこの二層架橋ゴム弾性体は下記の測定法で求めたゲル含量が85%以上、膨潤度が3~13の範囲に設定されていることが優れた耐溶剤性及び耐水白化性を得るために好ましい。

(ゲル含有量、膨潤度の測定法)

JIS K-6388に準じ二層架橋ゴム弾性体を所定量採取し、25℃で48時間メチルエチルケトン(以下MEKと称す)中に浸漬膨潤後引き上げ、付着したMEKを拭い取った後その重量を測定し、その後減圧乾燥機中でMEKを乾燥除去し恒量になった絶乾重量を読みとり次式によって算出する。

$$\text{膨潤度} = \frac{\text{MEK膨潤後の重量} - \text{絶乾重量}}{\text{絶乾重量}}$$

15

$$\text{ゲル含有量}(\%) = \frac{\text{絶乾重量}}{\text{採取サンプルの重量}} \times 100$$

一般に架橋弾性重合体(B)の重合度はできるだけ高いと最終重合体に高い衝撃強度が付与される。一方芯となる最内層重合体(A)についてはこの限りではなく、むしろ粒子形成を含めた初期重合の安定性のためにも触媒使用量が多く、又グラフト活性剤も多量に用いられたほうが二層架橋ゴム弾性体としての性能が良好になりやすい。このような複合効果は従来の単独の一層ゴム重合体系では得られないものである。

さらに最外層重合体(C)は多層構造重合体(II)に成形性、機械的性質等を分配するのに関与し、これを構成するC<sub>1</sub>およびC<sub>2</sub>成分にはA<sub>1</sub>成分およびA<sub>2</sub>成分に用いられるものがそれぞれ用いられる。C<sub>1</sub>成分は51~100部、C<sub>2</sub>成分は0~49部の範囲で使用される。

なお最外層重合体(C)単独のT<sub>g</sub>は優れた耐溶剤性及び耐水白化性を得るために、60℃以上であることが必要であり、80℃以上が好ましい。

17

16

このT<sub>g</sub>が60℃未満ではたとえ後述の最終重合体のゲル含有量が50%以下であってもその耐溶剤性、耐水白化性は優れたものとなりえない。

多層構造重合体(II)中の最外層重合体(C)の含有量は10~80%、さらには40~60%が好ましい。

多層構造重合体IIは上記最内層重合体(A)、架橋構造重合体(B)および最外層重合体(C)を基本構造単位とし、さらに重合体(B)層と重合体(C)層の間に、10~90部の炭素数1~8のアルキル基を有するアルキルアクリレート(D<sub>1</sub>)、90~100部の炭素数1~4のアルキル基を有するアルキルメタクリレート(D<sub>2</sub>)、0~20部の共重合可能な二重結合を有する単量体(D<sub>3</sub>)、0~10部の多官能性単量体(D<sub>4</sub>)、およびこれらD<sub>1</sub>~D<sub>4</sub>の合計量100部に対し0.1~5部のグラフト交叉剤(D<sub>5</sub>)の組成から構成される中間重合体(D)層が、該中間重合体(D)層中のアルキルアクリレートの量が架橋弾性重合体(B)層から最外層

—323—

18

重合体(C)層に向って単調減少するように少なくとも一層配設されているものである。ここでD<sub>1</sub>にはA<sub>1</sub>に使用できるアルキルアクリレートが、D<sub>2</sub>にはA<sub>2</sub>に使用できるアルキルメタクリレートが使用でき、D<sub>3</sub>～D<sub>n</sub>の各成分は前記A<sub>1</sub>～A<sub>n</sub>に使用できる各成分を用いることができる。中間層(D)に使用されるグラフト交叉剤は、各重合体層を密に結合させ、優れた諸性質を得るのに必須である。多層構造重合体II中の中間層(D)の含有量は5～35%が好ましく、5%未満では中間層としての機能が充分でなく、35%を超えると最終重合体のバランスを崩すおそれがあるので好ましくない。B層とC層は屈折率が異なるため、屈折率の勾配をつけるためにD層を設ける。D層では必ずアクリレート量が単調減少しなければならないが、アクリレート分布を制御するにはアクリレートの供給量を変化させればよい。

多層構造重合体(II)は上記A、B、CおよびDの重合体層から構成されるものであるが、さら

に優れた耐溶剤性、耐水白化性を得るためにはゲル含有量が少なくとも50%、好ましくは少なくとも60%であることが必要であり、これが本発明の大きな特徴の一つである。この場合のゲル含有量は二層架橋ゴム弾性体(AおよびBからなる)自体と、中間重合体(D)及び最外層重合体(C)の外架橋ゴム弾性体へのグラフト成分を含むものであり、ここでゲル含有量とは多層構造重合体(II)の1重量%MEK溶液を調整し25℃にて一昼夜放置後遠心分離機にて16000r.p.m.で90分間遠心分離を施した後の不溶分の重量%である。成分としては二層架橋ゴム弾性体とグラフト鎖との加算重量でありグラフト率で置き換えることもできるが、本発明では多層構造重合体(II)が特殊な構造を有するのでゲル含有量をもってグラフト量の目安とした。

耐溶剤性の点からいうとゲル含有量は大きいほど有利であるが、易成形性の点からいうとある量以上のフリーポリマーの存在が必要であるためゲル含有量の上限は80%程度が好ましい。

19

多層構造重合体IIを製造するに際して最終重合体のエマルジョン粒子径は特に制限はないが800～2000Å程度の範囲が最もバランスのとれた構造が得られる。なお製造に際して使用する界面活性剤、触媒等には特別の制限はなく、必要に応じて酸化防止剤、滑剤等の添加剤を加えて塩析処理する。

ここで金属塩を用いて塩析処理する場合最終生成物中への残存金属含有量を500ppm以下にすることが極めて重要であり、これは本発明の大きな特徴の一つである。特にマグネシウム、ナトリウム等の水との親和性の強い金属塩を塩析剤として使用する際はその残存金属含有量を極力少なくしないと最終重合体を沸水中に浸漬した場合に白化現象を生じ実用上大きな問題となる。なおカルシウム系、硫酸系凝固を行うと比較的良好な傾向を示すがいずれにしても優れた耐水白化性を与えるためには重合体を洗浄する等の方法により残存金属含有量を500ppm以下にすることが必要であり、微量であるほど良い。

21

20

多層構造重合体(II)の製造法としては乳化重合法による逐次多段重合法が最も適した重合法であるが、これに限らず、例えば乳化重合後最外層重合体(C)の重合時に懸濁重合系に転換させる乳化懸濁重合法によっても行うことができる。

本発明においてフッ化ビニリデン系重合体層(I)とアクリル系多層構造重合体層(II)とを積層する方法は、押出機を用いての共押出成形、押出ラミネーション成形、あるいは一方のフィルムを形成した後他の重合体を含む溶液を流延して溶剤を除去する方法など、特に制限なく公知のフィルム積層方法を適用できる。上記の方法のなかでは共押出成形による方法が最も望ましい。その理由は①高価な材料をより薄い層として形成できコストの節約ができること、②溶剤を用いないので加工工程中で公害問題を考える必要がないこと、③ピンホールが発生しにくいこと、④厚味構成比の自由度が大きいこと、などの特徴があるためである。

また共押出成形に用いるダイは一般的に使用さ

22

れるマルチマニホールド型、フィードブロック型あるいはこれらの変形もしくは複合型より選択できる。

本発明の積層フィルムを屋外で耐候性保護フィルムとして使用する場合、フッ化ビニリデン系重合体層(I)は3~20 $\mu$ m、アクリル系多層重合体層(II)は10~200 $\mu$ m程度にすることが望ましい。フッ化ビニリデン系重合体は高価な材料であり、コスト的には耐候性、耐溶剤性等が損なわれない程度に薄くするほうが良い。その厚さが3 $\mu$ m未満では均一な膜厚を得ることが難しく、また屋外での長期使用時に剝け落ちるおそれがあり、20 $\mu$ mを超えるとコスト的な問題が生じる。アクリル系多層重合体層はフッ化ビニリデン系重合体の支持層としてある程度の厚みが必要である。さらに耐候性を改善する目的で添加する紫外線吸収剤や光安定剤の添加濃度を極端に高くしないためにもあまり薄くすることは好ましくない。10~200 $\mu$ m程度の厚さにすれば問題は発生しにくい。また一般に二種類のポリマーの共押出成形では相互の層

比は1/10~1/20程度が限界であり、層比をこの値より大きくしておくほうが生産しやすい。

本発明の積層フィルムは、アクリル層(II)側を公知の方法で他の樹脂シートまたはフィルムにラミネートして用いることができる。多層構造重合体(II)の他樹脂との粘着性は、従来のアクリル樹脂同様良好である。

#### [実施例]

#### 実施例1~3

次のようにしてアクリル系多層重合体を重合した。

冷却器付き重合容器内にイオン交換水 250部、スルフォコハク酸のエステルソーダ塩 2部、ロングリット(SFS) 0.05部を仕込み、攪拌下で攪拌後メチルメタクリレート(MMA) 1.6部、ブチルアクリレート(BuA) 8部、1,3-ブチレンジグリコールジメタクリレート(BD) 0.4部、アリルメタクリレート(AMA) 0.1部及びクメンヒドロパーオキシド(ChP) 0.04部からなる混合物を仕込んだ。70℃に昇温後60分

#### 2 3

間反応を継続させ最内層重合体(A)の重合を完結した。

続いてMMA 1.5部、BuA 22.5部、BD 1.0部、AMA 0.25部から成る架橋弾性重合体(B)を形成する単量体混合物を60分間で添加し重合して二層架橋ゴム弾性体を得た。この場合該重合体(B)の形成に対して用いたChPの量は当該単量体混合物に対して0.05重量%であった。

得られた二層架橋ゴム弾性体の膨潤度、ゲル含有量を求めたところ夫々10.0、90%であった。

続いて中間層(D)としてMMA 5部、BuA 5部及びAMA 0.1部の混合物を反応させ、最後にMMA 52.25部、BuA 2.75部を反応させてTg=86.6℃の最外層重合体(C)を形成した。最終粒子径は1000~1500 $\text{\AA}$ の範囲であった。

得られた重合体エマルジョンを重合体 100部に対して5部の塩化カルシウムを用いて塩析し洗浄後乾燥し、安定剤を添加後賦形し種々の評価を行った。最終重合体中のカルシウムの残存量はほぼ200ppm、ゲル含有量は67%の値を示した。

#### 2 4

フッ化ビニリデン系重合体としてはソルベイ社(Solvay & Cie)のSOLEF 1008を用意した。

両重合体を次の条件で共押出成形し、3種類の積層フィルム(実施例1~3)を得た。

#### ①フッ化ビニリデン系重合体

65mm $\phi$ (スクリー径)押出機

樹脂温度 240℃

吐出量 実施例1: 23 kg/hr(厚さ3 $\mu$ m用)

実施例2: 38.6 kg/hr(厚さ5 $\mu$ m用)

実施例3: 77 kg/hr(厚さ10 $\mu$ m用)

#### ②アクリル系多層重合体

115mm $\phi$ (スクリー径)押出機

樹脂温度 245℃

吐出量 250 kg/hr(厚さ50 $\mu$ m用)

(全ての実施例で)

ダイス: 幅1400mm、フィードブロック方式

実施例1~3の積層フィルムを次のようにして評価した。

#### ①耐溶剤性

各フィルムを25℃の恒温室に一昼夜放置し、M



E K を含浸させた濾紙をフィルムの両面に60秒間接触させた。各フィルムのいずれの面も全く変化が見られなかった。

②耐水白化性

各フィルムを 200メッシュの金網にはさみ、沸水中に60分間浸漬し、その外観変化を見たが、いずれのフィルムも極薄く濁る程度であった。

③折り曲げ白化

各フィルムを 180° 折り曲げたが、いずれのフィルムにおいても、どちら側に折り曲けてもほとんど白化はなかった。

④全光線透過率

各フィルムにつき、A S T M D 1003-61に基づき全光線透過率を測定したところ、90~92%の値を示した。

〔発明の効果〕

本発明により耐侯性、耐薬品性、耐ストレス白化性、耐水白化性に優れる積層フィルムが提供された。本発明の積層フィルムは屋外で使用する耐侯性保護フィルムとして極めて有効である。